

(19) BUNDESREPUBLIK

(12)

Offenlegungsschrift

(51) Int. Cl.:

C23C 8/06

C 23 C 8/02

// C23C 8/08, 8/24,  
8/20

DEUTSCHLAND

(10) DE 41 39 975 A 1



DEUTSCHES

PATENTAMT

(21) Aktenzeichen: P 41 39 975.7  
 (22) Anmeldetag: 4. 12. 91  
 (23) Offenlegungstag: 9. 6. 93

P 9982 (A)

DE 41 39 975 A 1

(71) Anmelder:  
 Leybold Durierit GmbH, 5000 Köln, DE

(72) Erfinder:  
 Preißer, Friedrich, Dr., 8470 Bidingen, DE; Minarski,  
 Peter, Dr., 8458 Rodenbach, DE; Malber, Albrecht,  
 Dr., 6100 Darmstadt, DE; Zimmermann, Klaus, Dr.,  
 8755 Alzenau, DE

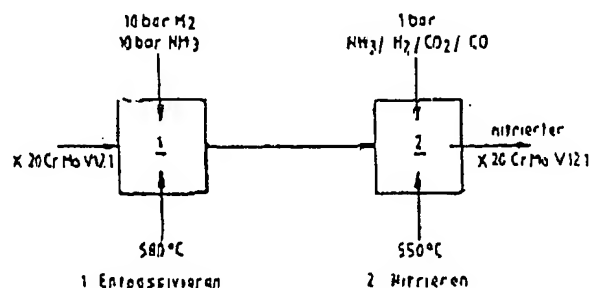
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
 in Betracht zu ziehende Druckschriften:

US 48 22 642  
 EP 1 05 835 B1  
 SU 12 01 345  
 SU 10 81 238  
 SU 10 14 986  
 SU 1 21 247

JP Patents Abstracts of Japan: 62- 27061 A., C-495,  
 May 14, 1988, Vol. 12, No. 159;  
 2-118059 A., C-740, July 12, 1990, Vol. 14, No. 326;

(54) Verfahren zur Behandlung von legierten Stählen und Refraktärmetallen

(57) Verfahren zur Behandlung von legierten Stählen und Refraktärmetallen, wie z. B. Ti, Zr und Nb insbesondere zur Entpassivierung und zur anschließenden thermochemischen Oberflächenbehandlung in einer Prozeßkammer (1, 2) unter Einwirkung von Druck und Temperatur, wobei in einem ersten Verfahrensschritt ein erstes Gas oder Gasgemisch aus der Gruppe N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> oder NH<sub>3</sub> zur Entpassivierung in eine Prozeßkammer (1) eingeblasen wird, ein Druck größer 1 bar a und eine Temperatur zwischen 100°C und 1000°C in der Kammer (1) einstellbar sind und daß in einem zweiten Verfahrensschritt ein zweites Gas- oder Gasgemisch aus der Gruppe N-, C- oder B-haltiger Gase zur thermochemischen Oberflächenbehandlung in eine Prozeßkammer (1, 2) eingeblasen wird und eine Temperatur zwischen 100°C und 1000°C bei einem Druck größer und gleich 1 bar a einstellbar sind



DE 41 39 975 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von legierten Stählen und Refraktärmetalle wie beispielsweise Ti, Zr und Nb, insbesondere zur Entpassivierung und zur anschließenden thermochemischen Oberflächenbehandlung in einer Prozeßkammer unter Einwirkung von Druck und Temperatur.

Bei der thermochemischen Oberflächenbehandlung (z. B. Nitrieren, Nitrokarburieren oder Borieren) von legierten Stählen und Refraktärmetallen (z. B. Ti, Zr, Mo, W, Nb, Ta, V) kommt es bislang durch die oberflächenbedeckenden Passivschichten auf den Materialien zu folgenden Schwierigkeiten. Die Passivschichten bestehen nämlich meist aus Oxiden und bilden eine dünne Schutzhaut, die das ungestörte Eindiffundieren von Nichtmetallen wie z. B. N, C und B bei der Oberflächenbehandlung mit Nachteil verhindern. Dadurch wird z. B. bei den Refraktärmetallen eine Eindiffusion völlig, bei hochlegierten Stählen teilweise verhindert, was zu ungleichmäßigen Behandlungsergebnissen führt.

Bei bestimmten Sorten legierter Stähle wird zur Erzielung eines gleichmäßigen Behandlungsergebnisses eine Voroxidation vorgenommen. Damit werden Verunreinigungen an den Oberflächen oxidiert und die bereits bestehende Oxidschicht beeinflusst. Dadurch kann in manchen Fällen Einfluß auf die Gleichmäßigkeit der Schichtausbildung genommen werden. Die erzeugten Schichten sind sehr dünn und enthalten immer größere Mengen Sauerstoff.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, durch eine Vorbehandlung die Oberflächen der genannten Materialien so zu konditionieren, daß eine störungsfreie Aufnahme von diffusionsfähigen Atomen bei der thermochemischen Wärmebehandlung möglich ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Behandlungsverfahren mit mehreren Verfahrensschritten durchgeführt wird.

In einem ersten Verfahrensschritt wird ein erstes Gas oder Gasgemisch aus der Gruppe  $N_2$ ,  $H_2$  oder  $NH_3$  zur Entpassivierung in eine Prozeßkammer eingelassen, ein Druck größer 1 bar a und eine Temperatur zwischen  $100^\circ C$  und  $1000^\circ C$  voneinander unabhängig in der Kammer eingestellt und in einem zweiten Verfahrensschritt wird ein zweites Gas- oder Gasgemisch aus der Gruppe N-, C- oder B-haltiger Gase zur thermochemischen Oberflächenbehandlung in eine Prozeßkammer eingelassen und eine Temperatur zwischen  $100^\circ C$  und  $1000^\circ C$  bei einem Druck größer und gleich 1 bar a eingestellt.

Die Entpassivierung von legierten Stählen und Refraktärmetallen erfolgt mit Vorteil durch eine Wärmebehandlung in Gasgemischen, die z. B.  $NH_3$  und/oder  $H_2$  enthalten, bei Temperaturen zwischen 100 und  $1000^\circ C$  und Drücken größer 1 bar, wobei die störende Oxidhaut reduziert wird und das reine Metall bzw. die Legierung als Schutz vor einer erneuten Oxidation mit einer dünnen Nitridschicht überzogen wird. Mit solchermaßen vorbehandelten Teilen können gleichmäßige Behandlungsergebnisse erzielt werden und diese Teile können vorteilhafterweise entweder in der gleichen Anlage weiter behandelt werden oder zur Weiterbehandlung in eine andere Anlage umgesetzt werden, wobei die aufgebrauchte dünne Nitridschicht einen Schutz gegen die erneute Oxidation bewirkt. Findet die weitere Behandlung bei höheren Temperaturen statt, z. B. Aufkohlen oder Borieren, so wird die Nitridschicht schnell aufgelöst und stellt kein Hindernis für die eindiffundierenden Elementen-

te dar.

Weitere Ausführungsmöglichkeiten und Merkmale sind in den Unteransprüchen näher beschrieben und gekennzeichnet.

Die Erfindung läßt die verschiedensten Ausführungsmöglichkeiten zu; zwei davon sind in den anhängenden Zeichnungen beispielhaft dargestellt, und zwar zeigen:

Fig. 1 eine Entpassivierung und eine thermochemische Behandlung in einer Behandlungskammer als Prinzipskizze, und

Fig. 2 eine Entpassivierung und eine thermochemische Behandlung in zwei getrennten Behandlungskammern als Prinzipskizze.

In eine Behandlungskammer 1 (Fig. 1) wird ein Refraktärmetall (z. B. Ti) eingebracht und auf  $800^\circ C$  aufgeheizt. Anschließend wird  $NH_3$  in die Kammer eingelassen und bei einem Druck von 10 bar a wird das passivierte Titan reduziert. Nach diesem ersten Verfahrensschritt der Entpassivierung findet ein Gaswechsel in der Kammer statt.  $NH_3$  wird gegen  $N_2$  ausgetauscht und bei gleichbleibender Temperatur beginnt der zweite Verfahrensschritt, nämlich die thermochemische Behandlung. Dieser Nitriervorgang wird bei 30 bar a Verfahrensdruck durchgeführt. Die Behandlungszeit beträgt üblicherweise zwei bis vier Stunden und ist von der gewünschten Nitrierschichtdicke abhängig. Als Endprodukt erhält man nach dem zweiten Verfahrensschritt die gewünschte TiN-Beschichtung.

Es ist auch eine zweite Anlagenkonstellation denkbar, die aus einer Kombination von zwei unterschiedlichen Behandlungskammern 1 und 2 besteht (Fig. 2). Diese findet ihre Anwendung z. B. bei der Behandlung von Massenzustellen, wie beispielsweise einem hochlegierten Stahl X 20 CrMo V 12 1.

Nachdem der Stahl in die Behandlungskammer 1 eingebracht ist, wird diese auf  $580^\circ C$  aufgeheizt und mit einem Druck von z. B. 10 bar a wird  $H_2$  und/oder  $NH_3$  eingelassen. In diesem ersten Verfahrensschritt wird der eingesetzte Stahl entpassiviert und gleichzeitig mit einer dünnen Nitridschicht als Schutz vor weiterer Oxidation versehen.

Anschließend wird der vor Oxidation geschützte Stahl in eine zweite Behandlungskammer 2 verbracht. Hier wird eine werkstoffspezifische Nitriertemperatur von  $550^\circ C$  eingestellt und bei einem Druck von 1 bar a ein Gasgemisch aus  $NH_3$ ,  $H_2$  eingelassen. Nach Abschluß dieses zweiten Behandlungsschrittes erhält man als Endprodukt einen nitrierten X 20 CrMo V 12 1-Stahl. Statt stickstoffhaltiger Gase können zum Kohlen auch kohlenstoffhaltige Gase wie  $CO_2$  oder CO bei Temperaturen zwischen  $800^\circ C$  und  $1000^\circ C$  eingesetzt werden.

Ein wesentlicher Vorteil einer zweiteiligen Behandlungsanlage nach Fig. 2 gegenüber einer Anlage nach Fig. 1 ist, daß der eigentliche thermochemische Behandlungsvorgang, beispielsweise das Nitrieren in einer konventionellen Nitrieranlage unter Atmosphärendruck durchgeführt werden kann. Somit entfällt die Notwendigkeit eine Druckkammer einzusetzen, die wie in Fig. 1 dargestellt, beispielsweise für 30 bar a ausgelegt sein muß.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von legierten Stählen und Refraktärmetallen, insbesondere zur Entpassivierung und zur anschließenden thermochemischen Oberflächenbehandlung in einer Prozeßkammer (1,

2) unter Einwirkung von Druck und Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Verfahrensschritt ein erstes Gas oder Gasgemisch aus der Gruppe  $N_2$ ,  $H_2$  oder  $NH_3$  zur Entpassivierung in eine Prozeßkammer (1) eingelassen wird, ein Druck größer 1 bar a und eine Temperatur zwischen  $100^\circ C$  und  $1000^\circ C$  voneinander unabhängig in der Kammer (1) einstellbar sind und daß in einem zweiten Verfahrensschritt ein zweites Gas- oder Gasgemisch aus der Gruppe N-, C- oder B-haltiger Gase zur thermochemischen Oberflächenbehandlung in eine Prozeßkammer (1, 2) eingelassen wird und eine Temperatur zwischen  $100^\circ C$  und  $1000^\circ C$  bei einem Druck größer und gleich 1 bar a einstellbar sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem ersten Verfahrensschritt ein Druck von typischerweise 10 bar a eingestellt ist.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in dem zweiten Verfahrensschritt in der Kammer (1) ein Druck von typischerweise 30 bar a eingestellt ist.

4. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der erste und der zweite Verfahrensschritt in ein und derselben Prozeßkammer (1) durchgeführt werden.

5. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Verfahrensschritt in einer ersten Prozeßkammer (1) und der zweite Verfahrensschritt in einer zweiten Prozeßkammer (2) durchgeführt werden.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Prozeßkammer (1) für einen Druck größer 1 bar a ausgelegt ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Prozeßkammer (2) für Atmosphärendruck ausgelegt ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

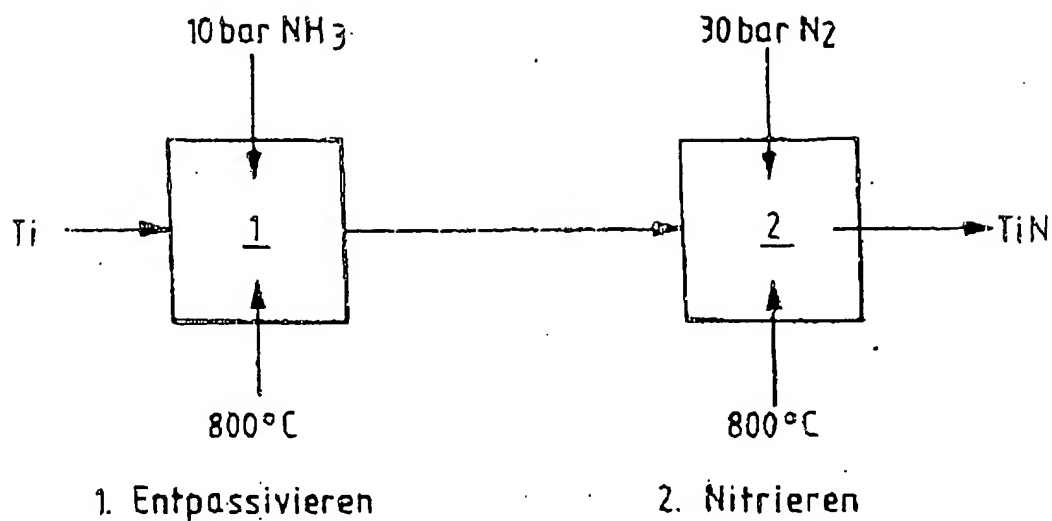
50

55

60

65

# FIG.1



# FIG.2

